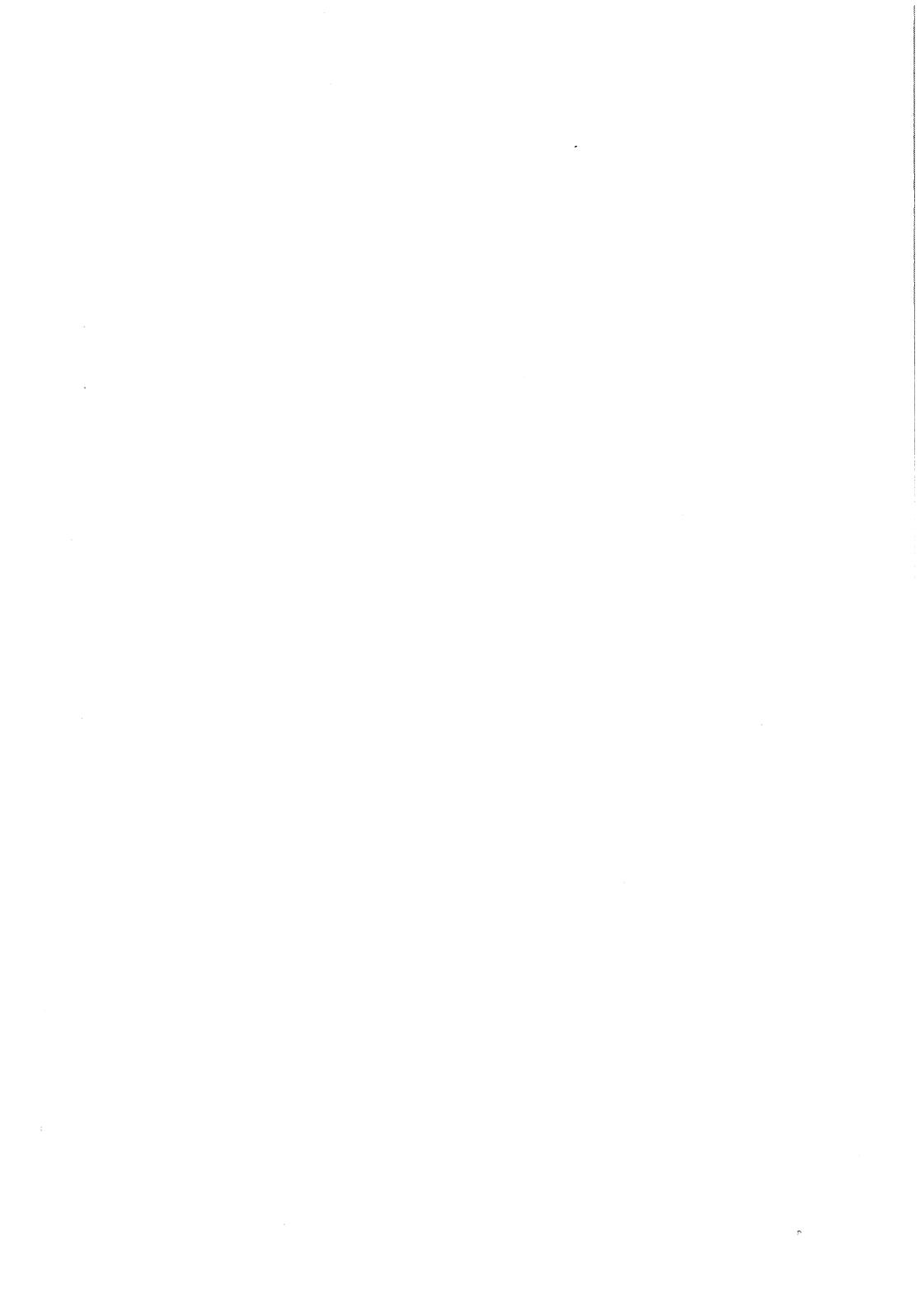


INFLUENCIA DE LA LLUVIA ÁCIDA EN LA CORROSIÓN DE LOS METALES

L. Espada y A. Sánchez
Departamento de Ingeniería Química
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
Universidad de Vigo



Introducción

Las pérdidas económicas que origina la corrosión se pueden clasificar en directas e indirectas. Las primeras no sólo se deben a la rotura y sustitución de un equipo, sino también a la necesidad de utilización de materiales metálicos más resistentes, así como el empleo de medidas de protección, como recubrimientos orgánicos, galvanizados, etc. Como pérdidas indirectas podemos citar la falta de producción por el paro temporal de una instalación, la fuga de un líquido de su depósito, etc. Todo ello se convierte, al cabo del año, en pérdidas de muchos millones de pesetas. Así, por ejemplo, en Estados Unidos estas pérdidas por corrosión se estima que suponen los cinco billones de dólares por año, es decir, el 1% de cada dólar gastado en ese país. En Gran Bretaña, las pérdidas se aproximan al 3,5% del P.I.B. En el II Congreso Nacional de Corrosión y Protección, celebrado en Zaragoza en 1976, se estimó que en España las pérdidas anuales se acercaban a los 70.000 millones de pesetas.

De todas estas pérdidas por corrosión, se estima que el 50% son debidas exclusivamente a la acción agresiva de la atmósfera, dado que el 80% de las estructuras metálicas cumplen su servicio en contacto con la atmósfera. La corrosión atmosférica es, sin duda, de todos los tipos de corrosión la que mayor repercusión económica tiene.

Fundamento fisicoquímico de la corrosión

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo a muy variados criterios, entre los que se encuentran:

- La morfología del ataque: corrosión uniforme, intergranular, localizada, intergranular, etc.
- El medio atacante: corrosión en medio ácido, básico, por sales fundidas, de estructuras enterradas, atmosférica, etc.
- Las acciones físicas que junto con las químicas motivan el deterioro del metal: corrosión bajo tensión, por fatiga, por cavitación, por corrientes vagabundas, etc.
- Los mecanismos de reacción: oxidación directa y corrosión electroquímica.

Desde el punto de vista fisicoquímico, la clasificación que nos interesa es la de los mecanismos de reacción. El primero, de nominado oxidación directa, ocurre por reacción de los átomos del metal con los de la sustancia agresiva. El

segundo, conocido como corrosión electroquímica, se debe a la actuación de micropilas electroquímicas, que se originan cuando zonas del metal que se comportan de distinta forma desde el punto de vista eléctrico.

La corrosión atmosférica participa principalmente del segundo de los mecanismos anteriores, pues, como luego se describirá, una superficie metálica expuesta a la atmósfera está, la mayor parte del tiempo, recubierta de una capa de humedad.

Fundamento electroquímico de la corrosión

Como se ha comentado anteriormente, el mecanismo de la corrosión atmosférica es fundamentalmente electroquímico. A pesar de que todo proceso de oxidación-reducción supone un movimiento de electrones, y en ese sentido podría hablarse siempre de reacción electroquímica, este término se reserva para aquellos procesos que implican el movimiento de electrones desde una región anódica (donde ocurre la reacción de oxidación) a otra catódica (donde tiene lugar la reducción), a través de regiones de metal no reaccionante. Estas regiones pueden extenderse desde unos pocos átomos hasta kilómetros. La naturaleza electroquímica de la corrosión atmosférica se pone de manifiesto en una sencilla experiencia como la reflejada en la figura 1.

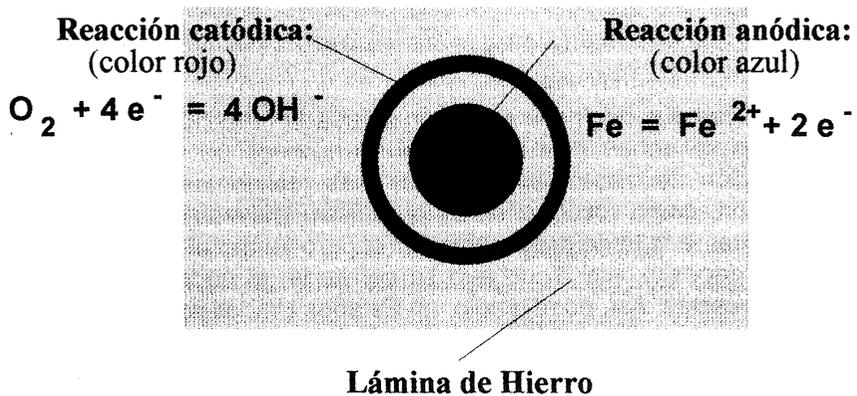


Figura 1. Fundamento electroquímico de la corrosión

La corrosión metálica se debe a la actuación de pilas electroquímicas situadas en la superficie del metal. Los electrones se trasladan por el metal desde las

regiones anódicas a las catódicas, completándose el circuito eléctrico a través del electrolito.

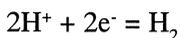
El metal debe disolverse dentro de una delgada capa de electrolito, lo que produce una oxidación de éste, pasando a su ión correspondiente. En estos puntos se localiza el ataque electroquímico, y se corresponden con las zonas más activas, que se denominan ánodos.

Reacción anódica:

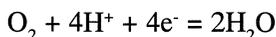


Este proceso de oxidación ha de ir acompañado de uno de reducción, que consume los electrones liberados por el metal. Esta reacción tiene lugar en el cátodo de la pila electroquímica. Entre las reacciones catódicas las que tienen lugar encuentran:

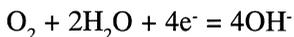
La reducción de protones en medios ácidos:



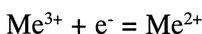
La reducción del oxígeno en medios ácidos:



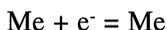
La reducción del oxígeno disuelto en disoluciones neutras o alcalinas:



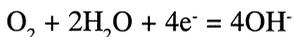
La reducción de un metal:



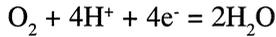
La deposición de un metal:



La reacción catódica de reducción de oxígeno en medios neutros o alcalinos es la implicada en el proceso de corrosión de los metales en contacto con la atmósfera:



denominada reducción de oxígeno en medios neutros o alcalinos, únicamente en el caso de un alto grado de contaminación por productos ácidos adquiere importancia la reacción de descarga de iones hidrógeno:



Las reacciones anódica y catódica se producen en las micropilas locales de corrosión, que operan en toda la superficie del metal, formando los núcleos de oxidación, que posteriormente van adquiriendo mayor extensión. Una pila de corrosión se representa en la figura 2.

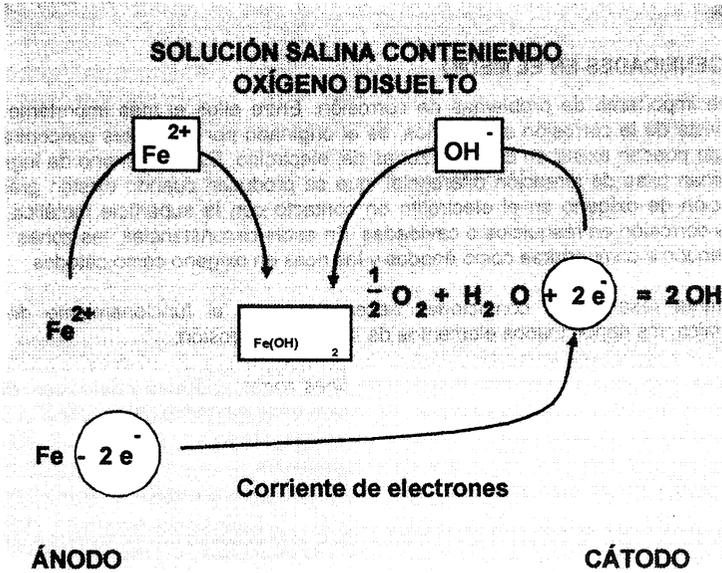


Figura 2. La pila de corrosión

Heterogeneidades responsables de las pilas de corrosión

Para que existan en el metal zonas anódicas y catódicas, tiene que haber una diferencia de potencial entre los distintos puntos de la superficie del mismo, lo que pone de manifiesto la existencia de heterogeneidades responsables de las pilas de corrosión, las cuales pueden provenir tanto del metal como del electrolito que está en contacto con él.

Heterogeneidades en la fase metálica

Las heterogeneidades en la fase metálica constituyen la causa más común de corrosión atmosférica. Las más importantes son:

Fases dispersas en la matriz metálica de diferente composición química que ésta

Tal es el caso de los compuestos intermetálicos (CuAl_2) en las aleaciones de aluminio, segundas fases metálicas (partículas de hierro en magnesio), inclusiones no metálicas (grafito en el hierro, cementita en los aceros, etc). Muchas de estas inclusiones actúan catódicamente, por lo que promueven el ataque anódico del metal.

Anisotropía de los granos cristalinos

De ordinario, los metales están constituidos por innumerables pequeños granos, de direcciones de crecimiento distintas, de tal forma que esta anisotropía de crecimiento se traduce en diferentes potenciales electroquímicos según la cara del grano expuesta al electrolito, lo que puede conducir a un ataque desigual.

Bordes de grano

Constituyen regiones especiales en las que los átomos están dispuestos de forma menos ordenada que en el interior de los mismos y donde tienden a depositarse, concentrarse o precipitar determinadas impurezas. Con frecuencia, los bordes de grano son más activos que el resto de la superficie metálica, produciéndose, en muchos casos, un ataque preferente sobre ellos.

Heterogeneidades en el medio

Son fuente importante de problemas de corrosión. Entre ellos el más importante, desde el punto de vista de la corrosión atmosférica, es el originado por diferentes concentraciones de oxígeno que pueden existir en distintas zonas del electrolito. Este fenómeno da lugar a lo que se denominan pilas de aireación diferencial, que se producen cuando existen gradientes de concentración de oxígeno en el electrolito en contacto con la superficie metálica. Tal es el caso de la corrosión en resquicios o cavidades. En estas circunstancias, las zonas pobres en oxígeno tienden a comportarse como ánodos y las ricas en oxígeno como cátodos.

Es importante resaltar las condiciones necesarias para el funcionamiento de una pila electroquímica, los denominados elementos de la pila de corrosión:

- Existencia entre la superficie metálica de unas zonas anódicas y catódicas. El grado de polarización de los ánodos y los cátodos incide en la magnitud del proceso.
- Presencia de un electrolito.
- Existencia de unión eléctrica entre ánodos y cátodos.
- Posibilidad de conducción iónica.

Basta la ausencia de uno de estos elementos para que el proceso de corrosión se detenga.

Papel de la humedad en los procesos de corrosión

Mientras se está produciendo la corrosión atmosférica se están produciendo dos procesos simultáneamente. Por un lado, se distorsiona la red cristalina del metal, y paralelamente, se produce la transición del metal a óxido, cuando éste reacciona con el oxígeno, por lo que, como resultado de la difusión electroquímica, se forman los productos de corrosión. La corrosión atmosférica se desarrolla, por tanto, bajo capas de humedad absorbida y oxígeno. En condiciones normales, la capa de humedad puede tener espesores que van desde algunas moléculas a cientos de micras.

Por tanto, la velocidad de corrosión atmosférica va a ser función marcada de, entre otros factores, el espesor de la capa de electrolito.

Según Tomashov, la corrosión atmosférica puede clasificarse en seca, húmeda y en mojada. El proceso de degradación de los metales en la atmósfera participa de los tres tipos citados, según las variaciones de los parámetros físico-químicos de la atmósfera que rodee al metal.

En general, se puede decir que son las propiedades de las películas aire-óxido, así como la estructura de los productos de corrosión los que determinan el comportamiento de un sistema metálico frente a una atmósfera. No obstante, es posible realizar una serie de consideraciones generales sobre dicho comportamiento, que son las que se exponen a continuación.

Corrosión atmosférica en ausencia de humedad

Este tipo de corrosión, por su naturaleza, es un proceso de oxidación directa, no electroquímico. Cuando el oxígeno del aire interacciona con el metal, se

forma un óxido en la superficie del mismo. Si éste no es volátil, protege al metal de oxidaciones posteriores.

El mecanismo de la oxidación directa es un proceso en tres etapas:

- **Adsorción física.** Ocurre por interacción directa entre el oxígeno molecular y la superficie metálica con la subsiguiente disociación en átomos y su posterior quimiadsorción.
- **Nucleación.** Formación de núcleos de óxidos en lugares discretos de la superficie metálica.
- **Extensión.** Crecimiento de una capa de óxido homogénea.

Una vez formada la capa de óxido, su posterior desarrollo vendrá condicionado por las reacciones que ocurren en la intercara metal-óxido y por la transferencia de partículas reaccionantes a través de dicha capa. Si el óxido metálico es estable, el crecimiento de la capa se detiene, cuando ésta alcanza un espesor determinado (entre 10 y 50 Å, según el metal) y el metal se pasiva. De hecho, mediante microscopía electrónica se ha comprobado que la mayor parte de los metales se hallan pasivados en ausencia de humedad.

La rotura de esta pasivación se produce, en la mayoría de los casos, por la presencia de contaminantes atmosféricos y humedad. En el caso de que ambos factores no concurren, el metal se mantiene en un estado de pasivación.

Corrosión en presencia de capas de humedad adsorbida

La interacción electroquímica entre el metal y el aire húmedo está precedida por la aparición sobre éste de capas de humedad adsorbida.

Como ya se ha explicado, las películas de agua suministran el medio adecuado para el desarrollo de las reacciones de corrosión. Sin embargo, lo que hoy en día todavía es punto de discrepancia entre varios autores, es el límite a partir del cual una capa de humedad adsorbida se convierte en electrolito.

Formación de capas de humedad sobre el metal

Son numerosos los factores responsables del depósito de agua sobre la superficie metálica. Entre ellos se pueden distinguir:

Condensación de humedad

Ocurre por la formación de innumerables gotas, que tienen lugar cuando la humedad relativa de la atmósfera alcanza el 100% y la temperatura desciende

por debajo del punto de rocío. Pero aún cuando la humedad relativa es inferior al 100% la superficie metálica puede recubrirse de una capa de humedad, como consecuencia de una condensación por adsorción, por capilaridad o química.

Condensación por adsorción

Se debe a fuerzas físicas de atracción entre moléculas de agua y la superficie del metal. En la figura 3 se representa el espesor de la capa de agua adsorbida frente a la humedad relativa, para superficies metálicas pulidas. Sin embargo, tales espesores son excesivamente pequeños para dar lugar a corrosiones significativas.

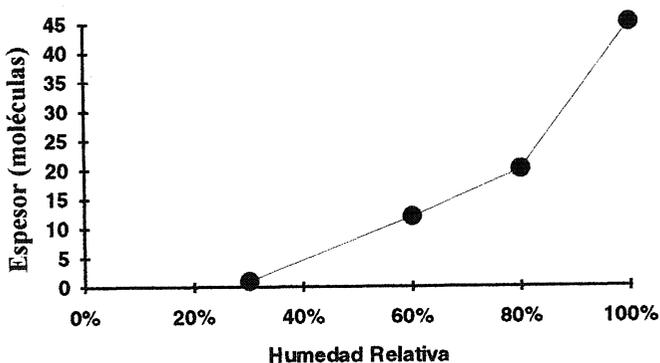


Figura 3

Condensación por capilaridad

Hay que tener en cuenta que la presión de saturación y, por lo tanto, la humedad relativa local es función del radio de curvatura del menisco del líquido en un capilar. Cuanto más fino es un capilar, más probable es que se produzca en su interior condensación de humedad. Este fenómeno ocurre cuando sobre la superficie metálica se encuentran agentes que estimulan la condensación capilar, tales como productos de corrosión porosos, grietas, resquicios, cavidades y zonas de contacto de partículas entre sí y con la superficie metálica.

Condensación química

Se debe a las propiedades higroscópicas de ciertas sustancias depositadas sobre la superficie metálica o los propios productos de corrosión.

Cualquiera de estos factores origina espesores en la capa de electrolito muy diferentes, normalmente los mayores se obtienen a temperaturas inferiores al punto de rocío, o cuando el metal sufre la acción directa de la lluvia o niebla espesa.

Corrosión bajo capas visibles de humedad

Bajo determinadas condiciones (períodos de lluvia, rocío, etc.), los metales pueden estar recubiertos por capas visibles de humedad. Los espesores de las mismas pueden variar de 10 a 50 μm en superficies verticales, ya que capas de mayor espesor aparecen (50-100 μm) pueden aparecer en superficies horizontales. En estas condiciones, la corrosión sigue los mismos mecanismos de difusión del metal en el electrolito, idénticos a los que ocurren bajo capas de humedad absorbida y que serán tratados más adelante.

Se ha estudiado la dependencia entre la velocidad de corrosión atmosférica y el espesor de la capa de electrolito (figura 4). En la misma, se puede observar que, hasta espesores de unos 100 \AA la corrosión es prácticamente inexistente, ello es debido a que la resistencia óhmica de la capa de electrolito es muy elevada y la disolución del metal es difícil. A espesores crecientes, la velocidad de corrosión aumenta por disminuir la resistencia de la capa de electrolito, además de la polarización anódica. Aumentando el espesor de dicha capa, la velocidad de corrosión pasa por un máximo para espesores entre 0.4 y 0.7 mm. de espesor.

Cuando el espesor de la capa supera el máximo de la curva, la reacción catódica se convierte en la determinante del proceso de corrosión. El papel de la resistencia óhmica pierde importancia, lo mismo que la polarización anódica y el proceso de difusión de oxígeno hasta la superficie del metal se convierte en la determinante de la velocidad de reacción.

Como se ve en la figura 4, las mayores velocidades de corrosión no se corresponden a una total inmersión del metal en el electrolito, ya que en este caso, el espesor de la capa de difusión es de 400 a 700 μm . En cambio, el espesor efectivo de la capa de difusión en las películas de humedad o acuosas sobre las superficies metálicas, en contacto con la atmósfera, es mucho menor (30-15 μm).

El hecho de que la velocidad media de corrosión sea, con frecuencia, inferior a la obtenida bajo condiciones de inmersión, se explica porque el tiempo

de duración del electrolito sobre la superficie del metal, en condiciones atmosféricas, es menor que en el caso de metales sumergidos.

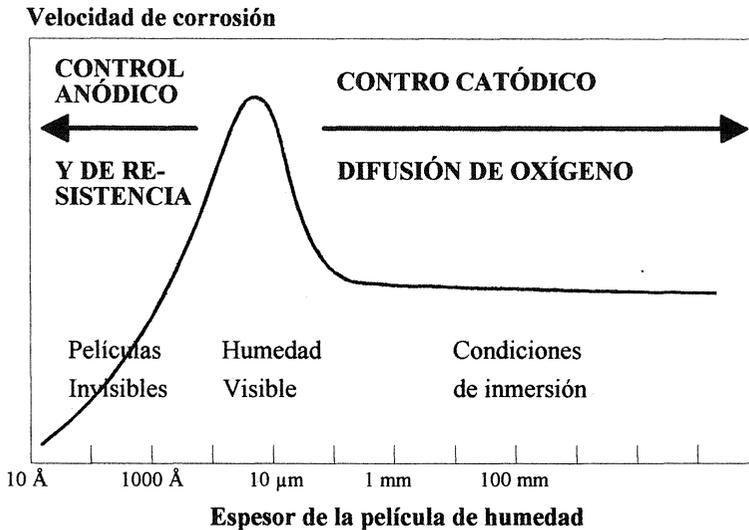


Figura 4. Velocidad de corrosión en función del espesor de la capa del electrolito

Factores que afectan a la velocidad de corrosión

Los factores con influencia en la corrosión atmosférica pueden dividirse en 5 categorías:

- **Meteorológicos:** que incluyen la radiación solar, temperatura, humedad, viento, constituyentes normales del aire y sus contaminantes, son los asociados con el medio ambiente.
- **Biológicos:** son múltiples e incluyen los efectos de la presencia de distintas formas de vida (bacterias, incrustaciones, etc.).
- **Mecánicos:** están relacionados con las cargas externas, que pueden ser continuas o periódicas.
- **De incompatibilidad:** se deben a una interacción destructiva de materiales adyacentes.
- **De utilización:** son los producidos por la utilización de un material durante su servicio.

De todos estos factores, los que se pueden tratar de una manera general son los meteorológicos, ya que los otros son función de cada caso específico de cometido para el que se emplee el metal.

La corrosividad de una atmósfera es función de:

- La humedad relativa del aire.
- El número de días en que haya precipitaciones acuosas.
- La posibilidad de formar una capa de electrolito sobre el metal.
- La condensación de la humedad por cambios de temperatura (formación de rocío).
- Las pulverizaciones acuosas del agua del mar o de río por la acción del aire, que junto con la composición química de la atmósfera (contaminación del aire) hacen que el proceso corrosivo sea lento o por contrario se acelere.

Como consecuencia de esto, se comprende el interés y utilidad de los llamados mapas de corrosividad atmosférica, que nos informan acerca de los riesgos de corrosión en un área geográfica determinada. Se pueden citar como ejemplo el Instituto de Física y Química de la Academia de Ciencias de la Unión Soviética, que ha trazado mapas de corrosividad atmosférica de Fe, Zn, Cu y Al, en dicho país, en función de los datos meteorológicos. La Construction Industry Research and Information Association (C.I.R.I.A.) en el Reino Unido y Rust Oleum Corporation en E.E.U.U., han medido directamente la corrosividad de las atmósferas por su acción sobre ciertos metales típicos (Fe, Zn, Cu, Al, etc.) para confeccionar los mapas de corrosión de sus respectivos países. En el primer caso, como estos mapas no reflejan directamente los factores locales de contaminación, lo que se hace es introducirlos posteriormente por medio de coeficientes correctores de los valores de corrosión leídos sobre el mapa.

Existen zonas geográficas pequeñas en que la dispersión de contaminantes desde la fuente de emisión, donde su concentración se hace máxima, decreciendo al alejarse de ella condiciona la aparición de microclimas, por lo que actualmente en todo el mundo se tiende a confeccionar mapas de corrosividad de zonas más pequeñas, como puede ser una región.

Factores climáticos

A continuación en un breve resumen se indica la influencia que sobre la velocidad de corrosión tienen los factores meteorológicos, que son los de más importancia en los procesos corrosivos.

Humedad relativa

Experimentalmente se comprobó que la velocidad de corrosión aumenta al incrementarse la humedad relativa; si bien, a cada me tal le corresponde una humedad crítica, rebasada la cual la corrosión se intensifica enormemente en una atmósfera contaminada. Así, por ejemplo se detecta un súbito aumento de la velocidad de corrosión del hierro al sobrepasar la humedad relativa del 60 y 70%, en presencia de 100 ppm de SO_2 . También se ha puesto de manifiesto la existencia de dos humedades críticas a las que llamaron humedad crítica primaria y secundaria, así para el hierro, aparece una H.R. primaria al 60% y la secundaria se manifiesta al 80%. Los efectos de corrosión que comienzan a notarse al 60% de H.R. son muy marcados al aproximarse al 80%.

La presencia de constituyentes solubles (sulfatos, cloruros, etc.) sobre la superficie metálica, reduce el nivel de humedad relativa necesario para la agravación del proceso corrosivo. Los propios productos de corrosión suelen rebajar también la humedad crítica siendo las sustancias higroscópicas las de mayor efecto.

En función de la humedad relativa del aire y dependiendo del tipo de metal y de su condición superficial, la cantidad de agua adsorbida por un metal puede variar de una forma muy amplia.

La temperatura

No tiene una tan decisiva importancia como la humedad relativa, pero un aumento o disminución de ésta influye directamente sobre la humedad relativa ambiental, reduciendo o aumentando el tiempo de humectación de la superficie metálica. También influye en la solubilidad del oxígeno que se disuelve en la capa de electrolito superficial. Además un aumento de temperatura trae consigo que se sequen los productos de corrosión que recubren el metal, resquebrajándose en ocasiones produciendo pilas de aireación diferencial.

Por otra parte, para temperaturas inferiores a 0°C, se paraliza el proceso por solidificación del electrolito.

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión, puede considerarse que tiene un efecto moderado, mucho menor que el de la presencia de contaminantes, humedad relativa y cantidad de electrolito superficial.

Radiación solar

Generalmente las radiaciones solares traen consigo un aumento de la temperatura y ya hemos visto como puede influir ésta en la corrosión. Además la

radiación solar deteriora los recubrimientos orgánicos que se suelen aplicar a los metales, permitiendo así que comience la corrosión del metal recubierto. Este factor meteorológico interviene en reacciones fotoquímicas complejas, transformación de SO_2 en SO_4H_2 , proceso que se detallará más adelante, y que interviene de forma decisiva en la corrosión.

El viento

La dirección y velocidad del viento determina la acumulación de partículas sobre la superficie del metal y la dispersión de contaminantes. Aunque hay que tener en cuenta que la acción del viento depende de la situación del foco contaminante con respecto al lugar de exposición.

En ocasiones se presentan sustancias contaminantes en lugares situados a muchos kilómetros de zonas industriales. Esto se debe a la acción dominante de los vientos en una dirección determinada, tal es el caso de países que sufren el temido fenómeno de la lluvia ácida debido al transporte de contaminantes, por medio del viento, desde centrales térmicas inglesas.

Lo mismo ocurre con el proceso de arrastre y dispersión del cloruros, pudiendo presentarse niveles altos de éstos en zonas a lejanías del mar.

Por último, resaltar que ocasiona el transporte de partículas sólidas hasta las superficies metálicas, lo que puede dar lugar a erosiones en las superficies, creación de zonas capilares, deterioro de los recubrimientos protectores, etc. Teniendo en cuenta el carácter de las partículas arrastradas, éstas pueden aumentar la velocidad de corrosión debido a su carácter higroscópico (cemento, yesos, etc.) o por su posible actividad química.

Productos de corrosión

La magnitud del fenómeno corrosivo depende de la influencia de los propios productos de corrosión. Cualquier cambio en las propiedades de los óxidos formados, motivado por cambios en la composición del material ensayado, así como el grado y tipo de contaminación del medio ambiente, puede desempeñar un importante papel en la evolución de las pérdidas por corrosión.

En el caso de acero, el óxido férrico formado, contiene moléculas de agua en exceso; alrededor del 12% de la herrumbre está constituida por agua, de la que cerca de la mitad es humedad libre disponible para el proceso corrosivo. Con el envejecimiento la capa formada por los productos de corrosión, se des-

hidrata, cambiando el volumen, lo que da origen a quebraduras y desconchaduras en la capa de óxido.

En el caso del cobre y cinc, la superficie expuesta a la atmósfera, se recubre de una delgada capa de óxidos e hidróxidos de excelentes propiedades aislantes, lo que retrasa drásticamente el proceso de corrosión.

Orientación del metal

Tanto la orientación de la superficie metálica como su inclinación afectan al proceso corrosivo, puesto que modifican el tiempo de insolación, el régimen de aporte de contaminantes, el tiempo de humectación, la acumulación de polvo, la acción de lavado por la lluvia, etc.

Los mayores efectos corrosivos en ambiente marino lo sufren las superficies colocadas verticalmente, mientras que en ambiente industrial son las horizontales las más afectadas.

Otro aspecto a tener en cuenta es que las probetas exponen dos caras principales a la atmósfera, orientadas de modo diametralmente opuesto, por lo normal, caras superior e inferior, sobre las que la corrosión adquiere rasgos diferenciales. Se ha llegado a demostrar que las superficies que miran hacia el suelo permanecen húmedas más tiempo que las que se orientan hacia el cielo, en especial, en las regiones del interior. La variación del tiempo probable de humectación de cada una de estas caras frente a la humedad relativa de la atmósfera en el caso de probetas expuestas con un ángulo de 45°C fue estudiada por Guttmann (ver figura 8). De sus estudios se deduce que en una atmósfera con 80% de humedad relativa media, la superficie inferior permanecerá humedecida probablemente cerca del 50% del tiempo total de exposición, mientras que la superior, únicamente el 30% de dicho tiempo. Ya que el período de humectación es mayor, cabe esperar que la corrosión de la cara que mira al suelo sea más importante.

Sin embargo, los efectos son, a veces, más complicados ya que están condicionados por otros factores, tales como:

- El hecho de que la velocidad de deposición de contaminantes sea mayor en la cara superior que en la inferior.
- El efecto del lavado que ejerce la lluvia sobre la cara superior arrastrando las sales marinas y compuestos de azufre que pueden estar presentes.

Al mismo tiempo que ocurre lo descrito en el apartado anterior, el tiempo de humectación de la cara mirando al suelo se hace mayor. Según predomine uno u otro efecto la corrosión se hará mayor en una cara u otra.

Influencia de los contaminantes sobre la velocidad de corrosión

Hemos visto anteriormente la importancia que tiene el espesor de la capa de electrolito sobre la velocidad de corrosión de los metales y como éste influye en la cinética del proceso. Este proceso se ve acelerado cuando en el electrolito hay presentes determinados contaminantes atmosféricos.

Sabemos que el contenido en humedad de los productos de corrosión es un factor determinante de la corrosión, pero sus efectos se agravan al hallarse disueltos en ellos, sales minerales.

Los factores de contaminación (contaminantes gaseosos y sólidos) junto con los factores meteorológicos (humedad, lluvia, nieblas y rocío) determinan la intensidad de los procesos corrosivos, potenciando a menudo sus efectos al actuar simultáneamente.

De los contaminantes gaseosos, los que ejercen mayor influencia sobre la velocidad de corrosión, se encuentran los compuestos de azufre y nitrógeno, además de otra serie de sustancias como son los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, fenoles.

Respecto a las partículas sólidas, éstas pueden influir sobre el proceso corrosivo de diversas formas, tal y como será explicado en puntos sucesivos. No obstante, hay que subrayar que, desde el punto de vista de la corrosión, los contaminantes más importantes son las partículas de cloruro sódico, que constituyen el aerosol marino.

Los contaminantes atmosféricos aceleran la corrosión a través de sus efectos sobre la conductividad del electrolito, tanto sobre el proceso anódico, como en el proceso catódico. El ácido sulfurico, lo mismo que el cloruro sódico, son electrolitos fuertes que elevan considerablemente la conductividad de la película acuosa que se encuentra sobre el metal. También las partículas de polvo sedimentadas, que actúan de centros de condensación capilar de humedad y tienen, a menudo, propiedades higroscópicas y absorbentes de contaminantes gaseosos, contribuyen a disminuir la resistencia óhmica de las pilas de corrosión.

La influencia de la contaminación atmosférica en el proceso anódico guarda relación con la acidificación del electrolito y la presencia de iones cloruro y otros iones despolarizantes que tienden a destruir eventuales películas pasivas.

tes. El descenso de pH asociado a la presencia de anhídrido sulfuroso, que se oxida a ácido sulfúrico sobre el metal, contribuye a la destrucción de las películas protectoras, y, por tanto, a la disolución anódica del metal.

Para clasificar plenamente una atmósfera se tendrá que tener en cuenta el conjunto de factores climáticos y de contaminación. Así, se puede distinguir, a priori, entre atmósferas industriales, marinas, urbanas y rurales; sin que ello implique la existencia de límites rigurosos. También que suelen clasificar determinadas atmósferas como urbano-marinas, urbano-industriales-marinas, etc.

Las sustancias consideradas normalmente como contaminantes atmosféricos pueden clasificarse de la manera siguiente:

- Compuestos de azufre.
- Compuestos de nitrógeno.
- Compuestos de carbono.
- Compuestos de los halógenos.
- Aerosoles.
- Partículas.

Desde el punto de vista de la corrosión atmosférica, de estos componentes de la atmósfera catalogados como contaminantes, los más importantes por su notable influencia en dicho proceso son los compuestos de azufre, los compuestos de nitrógeno y los aerosoles y partículas, por ello centraremos la discusión sobre éstos. No obstante, resaltar que los otros componentes tienen una pequeña influencia en el fenómeno conocido como acidificación del medio ambiente, la desafortunadamente impopular lluvia ácida que si influye notablemente en el proceso corrosivo.

Efecto de los óxidos de azufre sobre la corrosión metálica

Muchos son los investigadores que han estudiado la acción del SO_2 sobre la corrosión de los metales. Vernon, Barton y Bartano va, demostraron que hay corrosión apreciable sin la intervención simultánea de contaminantes y humedad. El SO_2 disminuye la humedad relativa necesaria para que se produzca la corrosión del acero en la atmósfera a velocidades apreciables, a la vez que incrementa la velocidad del proceso, según el mecanismo que se explica más adelante.

Los productos de corrosión sobre superficie metálica, favorecen la captación de agua y contaminantes, acelerando el proceso de corrosión. Se ha demos-

trado la enorme influencia que, sobre la velocidad de adsorción del SO₂ por la superficie metálica tiene el hecho de que esta esté o no preoxiada. Así, mientras que en una atmósfera con 0.10 ppm de SO₂ y 80% de humedad relativa, la velocidad de adsorción de este gas sobre el hierro pulido es de 10⁻⁵ mg SO₂.cm⁻².h⁻¹, y asciende a 1,2.10⁻⁴ mg SO₂.cm⁻².h⁻¹ sobre el hierro preoxidado.

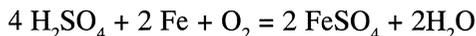
Los productos de corrosión del cinc no son tan efectivos en adsorber SO₂ como lo son los del hierro. Menor es todavía la capacidad de adsorción para los productos de corrosión del cobre y aluminio, siendo extremadamente baja a humedades relativas inferiores al 90%, lo cual está de acuerdo con la menor sensibilización de estos dos metales a la acción del SO₂ atmosférico en comparación con el hierro y cinc.

Además, el SO₂ es de por sí, un activo despolarizante catódico por su susceptibilidad, no sólo a oxidarse, sino, a reducirse sobre los metales. A este respecto, dado que la solubilidad del SO₂ en agua es unas 2600 veces mayor que la del O₂, aún siendo muy pequeño el contenido de gas SO₂ en la atmósfera, su concentración en el electrolito y sus efectos pueden ser del mismo orden que los del oxígeno, que es el despolarizante catódico por excelencia.

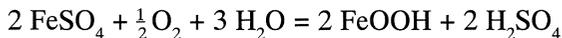
Prácticamente existe unanimidad entre los autores para explicar la tremenda diferencia entre la velocidad de corrosión del hierro y los demás metales en presencia del SO₂, por el hecho de que, para este metal, ocurre un proceso catalítico en el que interviene el ácido sulfúrico y que implica una reacción de adsorción en fase heterogénea, de SO₂, y una posterior transformación de este sulfato, sobre la superficie del metal, tal y como se resume en las siguientes ecuaciones químicas:



El sulfúrico formado reacciona con el hierro para dar sulfato ferroso:



Por hidrólisis de esta sal, se regenera el ácido sulfúrico:



El sulfúrico regenerado está de nuevo en condiciones de seguir atacando al hierro, repitiendo el proceso, que se conoce como ciclo de regeneración del ácido. Como el ácido se regenera en presencia de agua, la corrosión del metal depende del período de humectación del mismo.

A primera vista, podría parecer que una pequeña concentración de SO₂ adsorbido podría producir una cantidad infinita de herrumbre, pero de hecho la

hidrólisis no se completa, y una cierta proporción de SO_2^{4-} es eliminado en cada ciclo en forma de sulfato básico soluble. Este es, el SO_2 produciría solamente una cantidad finita de herrumbre. El mecanismo global se representa en la figura 5.

En contraste con los metales no férricos, el SO_2 no es directamente consumido en el proceso de corrosión de hierro y, por consiguiente, la interrupción del suministro de contaminante no supone la desaparición total de su efecto, continuando la corrosión a velocidad parecida, si bien decreciente con el tiempo. Por el contrario en los metales no ferreos, el caso de la llegada del contaminante a su superficie coincide practicamente con la paralización del ataque.

La acción catalítica de los óxidos de cobre y cinc, medida por su capacidad para generar protones, es muy débil, e incluso nula, y, si bien los contaminantes aceleran la corrosión, al igual que ocurre en el acero, sin embargo necesitan para ello consumirse, dado que entran a formar parte de los productos de corrosión, en lugar de renovarse continuamente. El mecanismo, representado en la figura 6, en este caso sería:

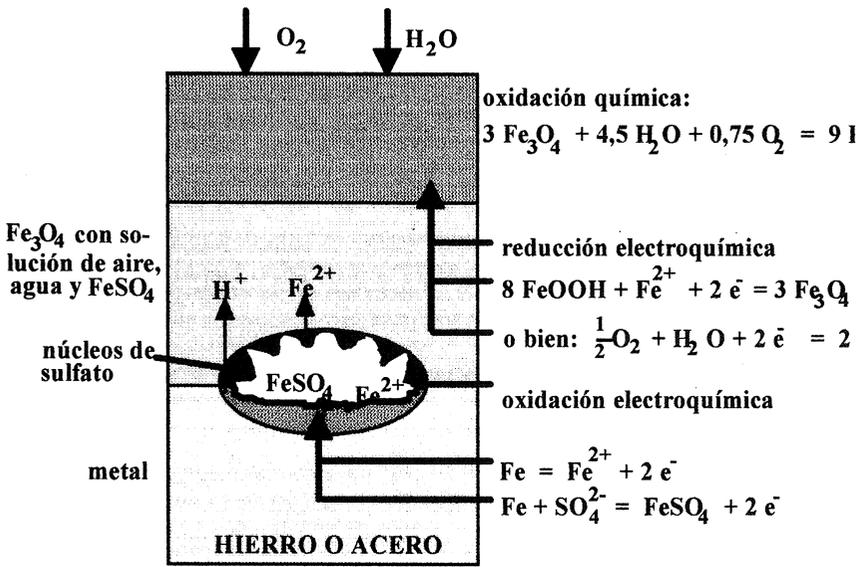
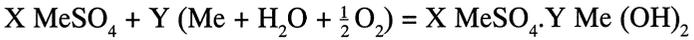


Figura 5. Mecanismo de la corrosión del hierro en presencia del SO_2

Los productos de corrosión formados tienen, en general, buenas características protectoras.

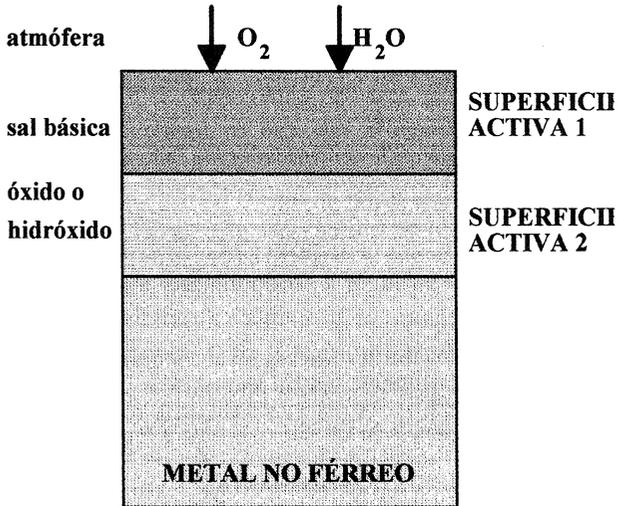


Figura 6. Mecanismo de la corrosión de metales no férreos en presencia de SO_2

El resultado de estas reacciones es que la cinética del ataque es mucho más lenta que en el acero, debido a la combinación de dos factores. Por un lado, la falta de acción catalítica de los óxidos formados y, por otro al carácter protector de los productos de corrosión formados. Como consecuencia de ello, el cinc y el cobre no requieren por lo general, la adopción de medidas protectoras, ya que los mismos productos de corrosión desempeñan tal misión.

Efecto de las partículas

Ya se ha explicado anteriormente los distintos tipos de partículas que afectan a la corrosión. De todas ellas, las más importantes son los cloruros. En general, se puede afirmar que los iones cloruro abundan en atmósferas marinas, haciéndose menor su presencia en el aire, a medida que aumenta la distancia al mar. Sin embargo, a algunos kilómetros del litoral, se detectaron, en ciertos

casos, cantidades importantes de cloruros. Este hecho fue explicado en base a la particular orografía de determinadas zonas, y a la intensidad y dirección de los vientos, predominantes en las mismas.

Son únicamente las partículas de sal y gotitas salinas de tamaño superior a 10 μm las que, depositándose sobre la superficie metálica, afectan a la corrosión. Puesto que estas partículas se mantienen poco tiempo en la atmósfera y se depositan a poca distancia del mar, por lo que la corrosión pierde su carácter marino a tan sólo unos pocos kilómetros tierra adentro.

Sin embargo, en la misma playa, la corrosión puede reducirse de forma considerable con sólo resguardar el metal del aire marino (efecto pantalla), o elevando el metal sobre el nivel del suelo.

Los cloruros participan de dos formas en el proceso de la corrosión atmosférica. Por un lado, pueden dar lugar a productos de corrosión solubles, en lugar de los escasamente solubles que se forman en ausencia de estos iones. Por otro lado, existe una implicación del anión Cl^- en la reacción anódica en la que se produce la corrosión, actuando de forma parecida a la que actúa el SO_2 . Además, se trata de partículas higroscópicas, es decir, que adsorben humedad fácilmente, aumentando así el tiempo de humectación de la superficie metálica. El valor de la humedad relativa a partir del cual la sal comienza a absorber agua de la atmósfera parece ser crítico desde el punto de vista de la corrosión. Se observa que la salinidad se deja sentir muy notablemente en la corrosión al ser la humedad atmosférica media superior o igual al 80% de humedad relativa, para el hierro comienza a notarse este efecto cuando la humedad relativa alcanza el 70%.

Mckenzie y Vassie estudiaron el efecto del ión cloruro en la velocidad de corrosión de los aceros en un amplio rango de condiciones atmosféricas y encontraron que en todas las condiciones, la capa de óxido formada disminuía la velocidad de corrosión, excepto en exposiciones marinas y bajo abrigo ventilado, donde la contaminación de cloruros en los depósitos de óxido daban como resultado un significativo incremento.

La salinidad influye en la corrosión del cinc de modo parecido a como lo hace en la corrosión del acero dulce, con la salvedad de que la velocidad de corrosión de este metal no pasa de ser la octava o doceava parte en magnitud, de la observada para el acero de bajo contenido en carbono.

Asimismo, el ión cloruro ejerce una fuerte influencia en la corrosión atmosférica del cobre. La corrosión de este metal en una atmósfera marina se multiplica por 3.7 mientras que la del acero lo hace sólo por 1.2, respecto a la de una

atmósfera rural, lo que parece representar que el cobre es más sensible a la presencia de ión cloruro que para el acero.

Efecto combinado de algunos contaminantes

Normalmente las atmósferas en que están inmersos los metales durante su exposición no presentan un solo tipo de contaminantes, sino que se combina la acción de todos los que están presentes en el aire, acelerando o retardando el proceso corrosivo según los efectos que produzcan uno u otro contaminante se sumen, resten o potencien.

Cloruros y bióxido de azufre

Una posibilidad que cotidianamente aparece, sobre todo en zonas costeras que además presentan contaminación sulfurosa, es la coexistencia de ambos contaminantes en el mecanismo de la corrosión. González y Bastidas, han estudiado ampliamente el tema, llegando a conclusiones interesantes. En el caso del hierro, comprobaron que a igualdad de concentraciones, resultan más dañinos los cloruros que el SO_2 , a humedades relativas del 80 y 100%. Cuando coexisten ambos, la velocidad de corrosión es mucho mayor que la que cabría esperar si se sumasen sus acciones por separado. Este efecto es conocido como sinérgico (Ver figuras 7 y 8).

Para el cinc en presencia de capas de humedad adsorbidas, es decir en atmósferas de entre el 80 y el 100% de humedad relativa son válidas, en términos generales las mismas consideraciones que para el hierro, si se exceptúa la cuantía de la corrosión, mucho menor en aquel metal que en éste. Sin embargo, para capas visibles de electrolito el SO_2 , lejos de promover la corrosión tiende a frenarla, como si contribuyera a formar capas de productos de corrosión protectoras, y esto no sólo cuando interviene como único contaminante, sino incluso cuando concurre con los cloruros, cuya agresividad inhibe en lugar de reforzarla.

Respecto al cobre, cabe resaltar que el máximo ataque se produce en atmósferas del 80% de humedad relativa y por efecto de los cloruros aislados o relaciones cloruros/ SO_2 altas. En atmósferas saturadas, ya sean con o sin adición suplementaria de agua, el ataque aumenta sensiblemente al estar presentes cualquiera de los dos contaminantes, pero resulta muy poco afectado por la concentración de los mismos. En cualquier caso la corrosión siempre es pequeña, salvo en las circunstancias ya señaladas.

Acero

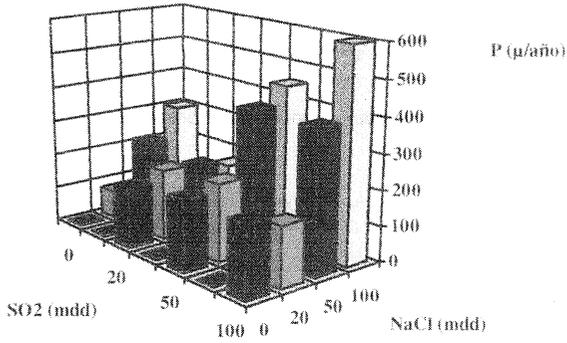


Figura 7. Influencia del SO₂ y los cloruros sobre la velocidad de corrosión del acero

Cobre

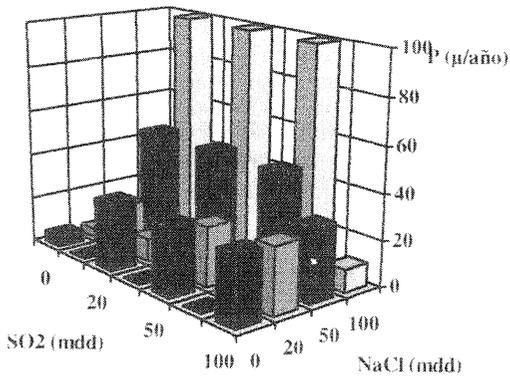


Figura 8. Influencia del SO₂ y los cloruros sobre la velocidad de corrosión del cobre

Oxidos de nitrógeno y de azufre

La influencia de estos compuestos sobre la velocidad de corrosión de los metales ha sido poco estudiada. Sin embargo, en los últimos años, se le está dando una gran importancia a la influencia, directa e indirecta, que estos compuestos ejercen sobre el proceso corrosivo, sobre todo en el caso en que se hallen acompañando a los óxidos de azufre en la atmósfera.

Haynie, ha demostrado que en ausencia de SO_2 , la velocidad de corrosión de los aceros dulces y el cinc no se veía afectada sustancialmente, cuando la concentración de NO_2 variaba entre 0.05 ppm y 0.5 ppm. Sin embargo, en presencia de idénticas concentraciones el incremento en la velocidad de corrosión era espectacular. Johansson demostró, que mientras que una concentración de 3 ppm de NO_2 , a humedad relativa del 50%, o 1.5 ppm de SO_2 a la misma humedad relativa, no afectaban a la velocidad de corrosión de un acero de bajo contenido en carbono, la presencia conjunta de ambos gases, a las mismas concentraciones e idéntica humedad relativa, multiplicaba la velocidad de corrosión por un factor de 30.

Sin embargo, en las mismas condiciones de ensayo, pero a humedad relativa del 90%, la velocidad de corrosión no variaba.

En ensayos atmosféricos, hasta el momento, no se ha podido demostrar la influencia de la concentración de NO_x sobre la velocidad de corrosión de los metales. Ello puede ser debido, a que la velocidad de deposición de estos compuestos, sobre superficies metálicas en atmósferas naturales es de 10 a 100 veces menor que la correspondiente a SO_2 y cloruros, lo que puede enmascarar el efecto de estos compuestos.

Respecto al cobre, existen también pocas investigaciones sobre el tema. Sin embargo, algunos estudios muestran la existencia para este metal, de un efecto sinérgico entre NO_x y SO_2 .

Efecto de la lluvia ácida sobre la corrosión de los metales

La influencia de la lluvia ácida, sobre la velocidad de corrosión de los metales depende de dos factores fundamentalmente. En primer lugar, del metal, cuya naturaleza determinará su sensibilidad a la lluvia ácida y, en segundo lugar, del nivel de concentración general de la zona de estudio. Ello es debido a la existencia de interacciones sinérgicas entre distintos contaminantes sobre la velocidad de corrosión, algunos relacionados directamente con la lluvia ácida, tal y como ocurre con los cloruros y SO_2 , que actúan sinérgicamente sobre la velo-

idad de corrosión del acero, de ahí que no tiene sentido hablar del pH de agua de lluvia sin relacionarlo con los niveles de otros contaminantes.

Como se ha dicho en páginas anteriores, desde hace algún tiempo, se viene estudiando la relación entre la velocidad de corrosión de los metales y las concentraciones de SO_2 en la atmósfera. Sin embargo, la existencia de fenómenos de transporte de contaminantes a larga distancia, y de la aparición del fenómeno de la lluvia ácida, han precipitado la programación de nuevos planes de estudio sobre el tema, que han incluido como un punto más la valoración de la influencia de la lluvia ácida en la degradación de los metales. En este sentido, es de destacar la labor de los países Escandinavos, ya que unieron este tipo de investigación en 1972. Más recientemente, se ha tenido en cuenta también la influencia de los óxidos de nitrógeno. La razón de ello es que, mientras la deposición de SO_2 se ha venido reduciendo hasta alcanzar un nivel relativamente constante en los últimos cinco años en Europa, la deposición de nitratos se ha venido incrementando a una velocidad del 3 al 4% anual.

El problema del efecto degradativo que sobre los materiales produce la acidificación del suelo y de las aguas superficiales y subterráneas generan sobre la velocidad de corrosión de metales enterrados y tuberías de la conducción de dichas aguas.

Además, se puede desdoblar el efecto de la precipitación ácida desde dos puntos de vista. Por un lado, la influencia de la deposición húmeda en sí, o lo que es lo mismo, el efecto del pH sobre la velocidad de corrosión, y por otro lado, la deposición seca, es decir, la existencia de contaminantes gaseosos y deposición de partículas en la atmósfera que rodea el metal, lo que genera los fenómenos de superficie que serán descritos en capítulos posteriores.

Todas estas ideas se pueden plasmar en forma de un gráfico que nos visualiza los efectos de la lluvia ácida sobre la corrosión (figura 9).

A las consideraciones anteriores, hay que sumar los efectos que sobre el proceso corrosivo tiene la lluvia, sin tener en cuenta el que ésta esté o no afectada por el fenómeno de la acidificación. En principio, la lluvia influye en la corrosión de las siguientes maneras:

La influencia de cada uno de los fenómenos sobre el efecto global de la lluvia en la velocidad de corrosión depende del grado de contaminación, el mecanismo predominante de la corrosión y la naturaleza del producto de corrosión. Así, en ensayos de exposición atmosférica realizados sobre acero por Kucera, en zonas de contaminación industrial elevada, se demostró que la cara mirando al cielo participa sólo en un 37% de la corrosión total, mientras que en zonas

no contaminadas esta cara orientada al cielo se corroe más rápidamente que la orientada hacia el suelo.

A la vista de lo anteriormente expuesto, es fácil de entender la elevada complejidad que se presenta a la hora de estudiar la influencia que sobre la velocidad de corrosión de los metales tienen los diversos factores medioambientales inherentes a una zona de estudio. Ello se ve agravado por el hecho de que estos parámetros no actúan independientemente entre ellos, tanto aceleradores como retardadores de la corrosión, lo que conduce a una gran dificultad a la hora de interpretar los datos experimentales.

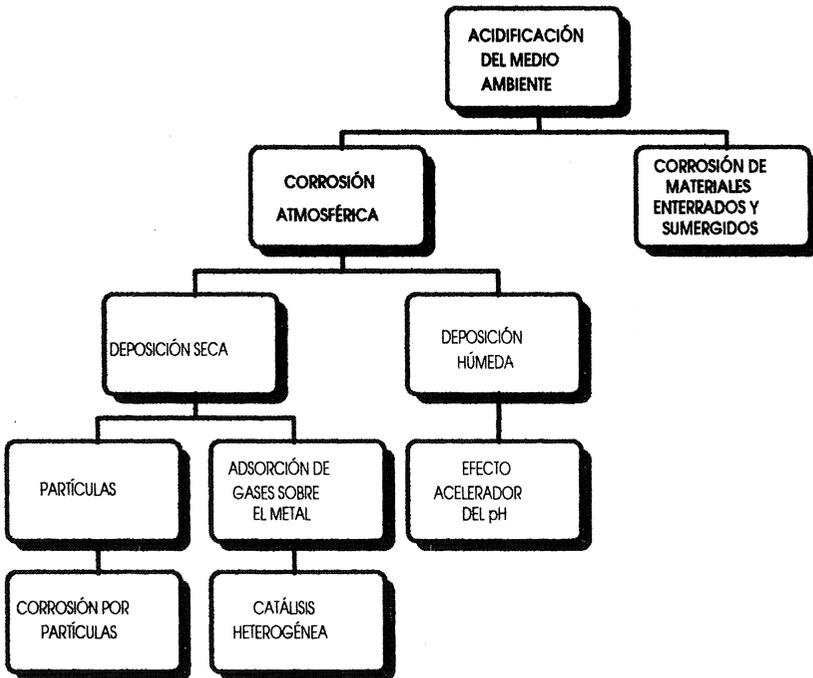


Figura 9. Efectos de la lluvia ácida en la corrosión metálica